

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
31 janvier 2002 (31.01.2002)

PCT

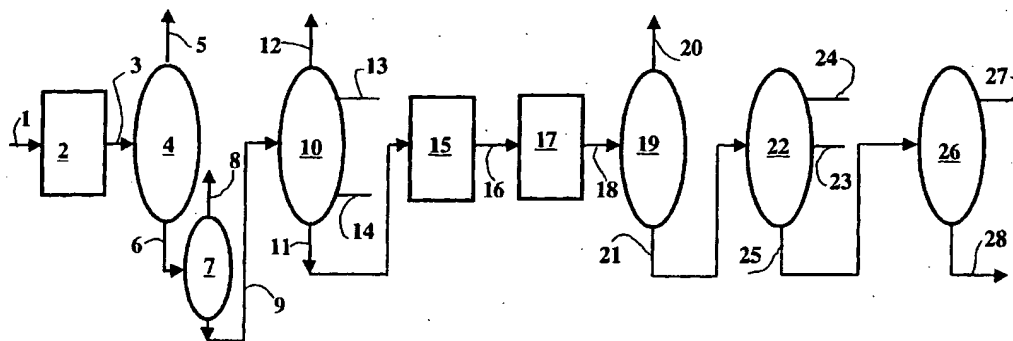
(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/08363 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C10G 65/04, 65/08
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/02390
- (22) Date de dépôt international : 23 juillet 2001 (23.07.2001)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
00/09812 26 juillet 2000 (26.07.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BENAZZI, Eric [FR/FR]; 44, rue le Val Sablons, F-78400 Chatou (FR). GUERET, Christophe [FR/FR]; 43, grande rue de la Plaine, F-69560 Saint Romain en Gal (FR). MARION, Pierre [FR/FR]; 15, rue Louis Barthou, F-92160 Antony (FR). BILLON, Alain [FR/FR]; 24, boulevard d'Angleterre, F-78110 le Vesinet (FR).
- (74) Mandataire : ANDREEFF, François; Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).
- (81) États désignés (national) : BR, CZ, JP, KR, NO, US.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: FLEXIBLE METHOD FOR PRODUCING OIL BASES AND DISTILLATES FROM FEEDSTOCK CONTAINING HETEROATOMS

(54) Titre : PROCÉDE FLEXIBLE DE PRODUCTION DE BASES HUILES ET DE DISTILLATS MOYENS A PARTIR DE CHARGE CONTENANT DES HÉTÉROATOMES



(57) Abstract: The invention concerns an improved method for making oil bases and in particular of very high quality oils that is having a high viscosity index (VI), low aromatic content, good UV stability, and low flow point, from fractions having an initial boiling point higher than 340 °C, while optionally simultaneously producing very high quality middle distillates ( in particular diesel oil, kerosene), that is having low aromatic content and a low flow point. More precisely, the invention concerns a flexible method for producing oil base and middle distillates from a feedstock containing heteroatoms, that is containing more than 200 ppm by weight of nitrogen and more than 500 ppm by weight of sulphur. The method comprises at least a hydrotreating step, at least a zeolite catalyst dewaxing step, at least a hydrofinishing step.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé amélioré de fabrication d'huiles de base et notamment d'huiles de très haute qualité c'est à dire possédant un haut indice de viscosité (VI), une faible teneur en aromatiques, une bonne stabilité UV et un faible point d'écoulement, à partir de coupes pétrolières ayant un point initial d'ébullition supérieur à 340°C, avec éventuellement simultanément la production de distillats moyens (gasoils, kérosène notamment) de très haute qualité, c'est-à-dire possédant une faible teneur en aromatiques et un faible point d'écoulement. Plus précisément, l'invention concerne un procédé flexible de production de base d'huiles et de distillats moyens à partir d'une charge contenant des hétéroatomes, c'est-à-dire contenant plus de 200ppm pds d'azote et plus de 500ppm pds de soufre. Le procédé comprend au moins une étape d'hydroraffinage, au moins une étape de déparaffinage catalytique sur zéolithe au moins une étape d'hydrofinition.

WO 02/08363 A1

**PROCÉDÉ FLEXIBLE DE PRODUCTION DE BASES HUILES ET DE  
DISTILLATS MOYENS A PARTIR DE CHARGE CONTENANT DES  
HÉTÉROATOMES**

La présente invention décrit un procédé amélioré de fabrication d'huiles de base de très haute qualité c'est à dire possédant un haut indice de viscosité (VI), une faible teneur en aromatiques, une bonne stabilité UV et un faible point d'écoulement, à partir de coupes pétrolières ayant un point initial d'ébullition supérieur à 340°C, avec éventuellement simultanément la production de distillats moyens (gasoils, kérosène notamment) de très haute qualité, c'est-à-dire possédant une faible teneur en aromatiques et un faible point d'écoulement.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé flexible de production de base d'huiles et de distillats moyens à partir d'une charge contenant des hétéroatomes (par ex. N, S, O... et de préférence dépourvue de métaux), c'est-à-dire contenant plus de 200ppm pds d'azote et plus de 500ppm pds de soufre. Le procédé comprend au moins une étape d'hydrorafinage, au moins une étape de déparaffinage catalytique sur zéolithe et au moins une étape d'hydrofinition.

**Art antérieur**

Le brevet US-5, 976, 354 décrit un procédé de production d'huiles comprenant ces 3 étapes.

La première étape réalise la déazotation et la désulfuration de la charge en présence d'un catalyseur à base de métal non noble des groupes VIII et/ou VI B et de support alumine ou silice-alumine, les catalyseurs préférés étant préparés par imprégnation du support préformé. L'effluent obtenu, après strippage des gaz, est traité dans l'étape de déparaffinage catalytique sur catalyseur à base de zéolithe ZSM-5, ZSM-35 ou de tamis moléculaire type SAPO, le catalyseur contenant également au moins un métal catalytique hydrogénant. Le procédé se termine par une étape d'hydrofinition pour réaliser la saturation des aromatiques à l'aide d'un catalyseur comprenant des oxydes Pt et Pd sur alumine, ou bien à l'aide d'un catalyseur préféré à base de zéolithe Y.

d'écoulement.

La présente demande propose un procédé alternatif aux procédés de l'art antérieur qui, par un choix particulier des catalyseurs et des conditions, permet  
5 de produire des huiles et des distillats moyens de bonne qualité, dans des conditions douces et avec des durées de cycle importantes.

En particulier et contrairement aux enchaînements de procédé usuels ou issus de l'état de l'art antérieur, ce procédé n'est pas limité dans la qualité des  
10 produits huiles qu'il permet d'obtenir ; en particulier, un choix judicieux des conditions opératoires permet d'obtenir des huiles blanches médicinales (c'est-à-dire d'excellentes qualités).

Plus précisément, l'invention concerne un procédé pour la production d'huiles et de distillats moyens à partir d'une charge contenant plus de 200ppm poids  
15 d'azote et plus de 500ppm poids de soufre, et dont au moins 20% volume bout au-dessus de 340°C, comportant les étapes suivantes :

- (a) hydrosulfurage de la charge, réalisé à une température de 330°-450°C, sous une pression de 5-25Mpa, avec une vitesse spatiale de 0,1-10h<sup>-1</sup>, en  
20 présence d'hydrogène dans le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure de 100-2000, et en présence d'un catalyseur amorphe comprenant un support et au moins un métal non-noble du groupe VIII, au moins un métal du groupe VI B, et au moins un élément dopant choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium,
- 25 (b) à partir de l'effluent obtenu dans l'étape (a) séparation d'au moins les gaz et les composés à point d'ébullition inférieur à 150°C,
- (c) déparaffinage catalytique d'une partie au moins de l'effluent à l'issue de l'étape (b) et qui contient des composés à point d'ébullition supérieur à 340°C, réalisé à une température de 200-500°C, sous une pression totale  
30 de 1-25MPa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-50h<sup>-1</sup>, avec 50-2000l d'hydrogène/l de charge, et en présence d'un catalyseur comprenant

directe du brut ou d'unités de conversion telles que le FCC, le coker ou la viscoréduction, ou provenant de désulfuration ou d'hydroconversion de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide), des résidus d'hydrocraquage ou encore la charge peut être une huile désasphaltée, ou encore tout mélange des charges précédemment citées. La liste ci-dessus n'est pas limitative. En général, les charges convenant pour l'objectif huiles ont un point initial d'ébullition supérieur à 340°C, et mieux encore supérieur à 370°C.

La teneur en azote de la charge est généralement supérieure à 200ppm poids, de préférence supérieure à 400 ppm poids et de manière encore plus préférée supérieure à 500 ppm poids. La teneur soufre de la charge est généralement supérieure à 500ppm poids et le plus souvent supérieure à 1% poids.

La charge, comprenant éventuellement un mélange des charges précédemment citées, est dans un premier temps soumise à un hydrosolubilisation, durant lequel, elle est mise en contact, en présence d'hydrogène, avec au moins un catalyseur comportant un support amorphe et au moins un métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante assurée par exemple par au moins un élément du groupe VI B et au moins un élément du groupe VIII, à une température comprise entre 330 et 450°C, de préférence 360-420°C, sous une pression comprise entre 5 et 25 Mpa, de préférence inférieure à 20Mpa, la vitesse spatiale étant comprise entre 0,1 et 10 h<sup>-1</sup> et avantageusement entre 0,1 et 6 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,3-3h<sup>-1</sup>, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000.

Au cours de la première étape, l'emploi d'un catalyseur privilégiant l'hydrogénation par rapport au craquage, utilisé dans des conditions thermodynamiques et cinétiques appropriées, permet une réduction importante de la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques condensés. Dans ces conditions, la majeure partie des produits azotés et soufrés de la charge sont également transformés. Cette opération permet donc d'éliminer en grande partie deux types de composés ; les composés aromatiques et les composés azotés organiques initialement présents dans la charge.

Compte tenu de la présence de soufre et d'azote organiques présents dans la

bore, le silicium, ou encore les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur silice-alumine, ou sur silice-alumine-oxyde de titane dopés par au moins un élément compris dans le groupe des atomes formés par le phosphore, le bore et le silicium.

- 5 Les catalyseurs encore plus préférés sont ceux contenant du phosphore, ceux contenant du phosphore et du bore, ceux contenant du phosphore, du bore et silicium, ainsi que ceux contenant du bore et du silicium. Les catalyseurs qui conviennent pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention peuvent également avantageusement contenir au moins un élément du groupe V B  
10 (Niobium par exemple) et/ou moins un élément du groupe VII A (fluor par exemple) et/ou au moins un élément du groupe VII B (rhénium, manganèse par exemple).

De préférence, le phosphore, bore, silicium sont introduits en tant qu'élément  
15 promoteur.

L'élément promoteur et, en particulier le silicium introduit sur le support selon l'invention, est principalement localisé sur la matrice du support et peut-être caractérisé par des techniques telles que la microsonde de Castaing (profil de  
20 répartition des divers éléments), la microscopie électronique par transmission couplée à une analyse X des composants du catalyseur, ou bien encore par l'établissement une cartographie de répartition des éléments présents dans le catalyseur par microsonde électronique. Ces analyses locales vont fournir la localisation des divers éléments, en particulier la localisation de l'élément  
25 promoteur, notamment la localisation de la silice amorphe due à l'introduction du silicium sur la matrice du support. La localisation du silicium dans la charpente de la zéolithe contenue dans le support est aussi révélée. Par ailleurs, une estimation quantitative des teneurs locales en silicium et autres éléments peut-être effectuée.

30 D'autre part, la RMN du solide du  $^{29}\text{Si}$  à rotation à l'angle magique est une technique qui permet de détecter la présence de silice amorphe introduite dans le catalyseur.

La concentration totale en oxydes de métaux des groupes VIB (W, Mo  
35 préférés) et VIII (Co, Ni préférés) est comprise entre 1-40%, voire 5 et 40% en poids et de préférence entre 7 et 30% et le rapport pondéral exprimé en oxyde

Avantageusement, après la séparation gaz-liquide, l'effluent subi une séparation des composés à point d'ébullition inférieur à 150°C (essence), généralement réalisée par strippage et/ou distillation atmosphérique.

De préférence, l'étape (b) de séparation se termine par une distillation sous vide.

Le train de séparation peut donc être réalisé de différentes manières.

Il peut par exemple comporter un strippeur pour séparer l'essence formée lors de l'étape (a) et l'effluent résultant est envoyé dans une colonne distillation sous vide pour récupérer au moins une fraction huile et également les distillats moyens.

Dans un autre mode de réalisation, le train de séparation peut comporter avant la distillation sous vide, une distillation atmosphérique de l'effluent issu du séparateur ou du strippeur.

Au niveau de la distillation atmosphérique, il est récupéré au moins une fraction distillat moyen. Au moins une fraction essence est obtenue au niveau du strippeur ou de la distillation atmosphérique. Le résidu de distillation atmosphérique est envoyé en distillation sous vide.

La distillation sous vide permet d'obtenir la ou les fractions huiles de grades différents selon les besoins de l'exploitant.

Il est ainsi obtenu au moins une fraction huile dont le point initial d'ébullition est supérieur à 340°C, et mieux supérieure à 370°C, ou encore 380°C, ou encore 400°C.

Cette fraction possède, après déparaffinage au solvant (méthyl-isobutyl cétone) à environ -20°C, un VI d'au moins 80 et généralement compris entre 80 et 150 et de mieux entre 90 et 140, voire 90 et 135.

Selon l'invention, cette fraction (résidu) sera ensuite traitée seule ou en mélange avec une ou plusieurs autres fractions dans l'étape de déparaffinage catalytique.

L'étape (a) conduit aussi à la production de composés ayant des points d'ébullitions inférieurs qui peuvent être avantageusement récupérés lors de

atomes (Si, Al, P, B, Ti, Fe, Ga). Dans les anneaux constitutifs des ouvertures de canaux, les atomes T, définis précédemment, alternent avec un nombre égal d'atomes d'oxygène. Il est donc équivalent de dire que les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent 10 ou 9 atomes d'oxygène ou formées  
5 d'anneaux qui contiennent 10 ou 9 atomes T.

Le tamis moléculaire entrant dans la composition du catalyseur d'hydrodépaffinage peut aussi comporter d'autres types de canaux mais dont les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent moins de 10 atomes T  
10 ou atomes d'oxygène.

Le tamis moléculaire entrant dans la composition du catalyseur possède en outre une largeur de pont, distance entre deux ouvertures de pores, telle que définie précédemment, qui est d'au plus 0,75 nm ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ) de préférence  
15 comprise entre 0,50 nm et 0,75 nm, de manière encore plus préférée entre 0,52 nm et 0,73 nm.

La mesure de largeur de pont est réalisée en utilisant un outil de graphisme et de modélisation moléculaire tel que Hyperchem ou Biosy.n, qui permet de  
20 construire la surface des tamis moléculaires en question et, en tenant compte des rayons ioniques des éléments présents dans la charpente du tamis, de mesurer la largeur de pont.

Le catalyseur convenant pour ce procédé est caractérisé par un test catalytique dit test standard de transformation du n-décane pur qui est réalisé sous une  
25 pression partielle de 450 kPa d'hydrogène et une pression partielle de n-C<sub>10</sub> de 1,2 kPa soit une pression totale de 451,2 kPa en lit fixe et avec un débit de n-C<sub>10</sub> constant de 9,5 ml/h, un débit total de 3,6 l/h et une masse de catalyseur de 0,2 g. La réaction est réalisée en flux descendant. Le taux de  
30 conversion est réglé par la température à laquelle se déroule la réaction. Le catalyseur soumis au dit test est constitué de zéolithe pure pastillée et de 0,5% poids de platine.

Le n-décane en présence du tamis moléculaire et d'une fonction hydro-  
35 déshydrogénante va subir des réactions d'hydroisomérisation qui vont produire des produits isomérisés à 10 atomes de carbone, et des réactions

La teneur pondérale en métal non noble du groupe VIII, par rapport au catalyseur final, est comprise entre 1 et 40% de préférence entre 10 et 30%. Dans ce cas, le métal non noble est souvent associé à au moins un métal du groupe VIB (Mo et W préférés). S'il s'agit d'au moins un métal noble du groupe VIII, la teneur pondérale, par rapport au catalyseur final, est inférieure à 5%, de préférence inférieure à 3% et de manière encore plus préférée inférieure à 1,5%.

Dans le cas de l'utilisation de métaux nobles du groupe VIII, le platine et/ou le palladium sont de préférence localisés sur la matrice, définie comme ci-dessus.

Le catalyseur d'hydrodépaffinage selon l'invention peut en outre contenir de 0 à 20%, de préférence de 0 à 10% poids (exprimées en oxydes) phosphore. La combinaison de métal (aux) du groupe VI B et/ou de métal (aux) du groupe VIII avec le phosphore est particulièrement avantageux.

Si on considère la fraction de l'effluent à point d'ébullition initial supérieur à 340°C qui peut être obtenue à l'issue des étapes (a) et (b) du procédé selon l'invention et qui est à traiter dans cette étape (c) d'hydrodépaffinage, elle possède les caractéristiques suivantes : un point d'ébullition initial supérieur à 340°C et de préférence supérieur à 370°C, un point d'écoulement d'au moins 15°C, une teneur en azote inférieure à 10 ppm poids une teneur en soufre inférieure à 50 ppm poids, de façon préférée inférieure à 20 ppm, ou mieux encore à 10 ppm poids, un indice de viscosité obtenu après dépaffinage au solvant (méthyl-isobutyl cétone) à environ -20°C, qui est au moins égal à 80, de préférence compris entre 80 et 150, et mieux entre 90 et 140, voire 90 et 135, une teneur en composés aromatiques inférieure à 15% et de préférence inférieure à 10% poids, une viscosité à 100°C supérieure ou égale à 3 cSt (mm<sup>2</sup>/s).

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape d'hydrodépaffinage du procédé de l'invention sont les suivantes:

- la température de réaction est comprise entre 200 et 500°C et de préférence entre 250 et 470°C, avantageusement 270-430°C ;
- la pression est comprise entre 0,1 (ou 0,2) et 25 MPa (10<sup>6</sup> Pa) et de préférence entre 0,5 (1,0) et 20 MPa ;



Les teneurs pondérales en métaux sont comprises entre 10 et 30% dans le cas des métaux non-nobles et inférieures à 2%, de manière préférée comprise entre 0,1 et 1,5%, et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 1,0% dans le cas des métaux nobles.

5

La quantité totale d'halogène est comprise entre 0,02 et 30 % pds avantageusement 0,01 à 15 %, ou encore à 0,01 à 10 %, de préférence 0,01 à 5 %.

10

On pourra citer parmi les catalyseurs utilisables dans cette étape d'HDF, et conduisant à d'excellentes performances, et notamment pour l'obtention d'huiles médicinales, les catalyseurs contenant au moins un métal noble du groupe VIII (platine par exemple) et au moins un halogène (chlore et/ou fluor), la combinaison chlore et fluor étant préférée. Un catalyseur préféré est

15

constitué de métal noble, chlore, fluor et alumine.

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape d'hydrofinition du procédé de l'invention sont les suivantes:

- la température de réaction est comprise entre 180 et 400°C et de préférence entre 210 et 350°C, avantageusement 220-320°C ;
- la pression est comprise entre 0,1 et 25 MPa ( $10^6$  Pa) et de préférence entre 1,0 et 20 MPa;
- la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 100 et de préférence entre environ 0,1 et environ 30 h<sup>-1</sup>.

20

Le contact entre la charge et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

25

Généralement la température de l'étape d'HDF est inférieure à la température de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique (HDPC). La différence THDPC-THDF est généralement comprise entre 20 et 200, et de préférence entre 30 et 100°C.

point d'écoulement inférieur à  $-10^{\circ}\text{C}$ , une teneur pondérale en composés aromatiques inférieure à 2 %, un VI supérieur à 95, de préférence supérieur à 105 et de manière encore plus préférée supérieur à 120, une viscosité d'au moins 3,0 cSt à  $100^{\circ}\text{C}$ , une couleur ASTM D1500 inférieure à 1 et de préférence inférieure à 0,5, et une stabilité aux UV telle que l'accroissement de la couleur ASTM D1500 est compris entre 0 et 4 et de préférence entre 0,5 et 2,5.

Le test de stabilité aux UV, adapté des procédés ASTM D925-55 et D1148-55, fournit une méthode rapide pour comparer la stabilité des huiles de lubrification exposées à une source de rayons ultraviolets. La chambre d'essai est constituée d'une enceinte métallique munie d'un plateau tournant qui reçoit les échantillons d'huiles. Une ampoule produisant les mêmes rayons ultraviolets que ceux de la lumière solaire et placée au sommet de la chambre d'essai est dirigée vers le bas sur les échantillons. Parmi les échantillons est incluse une huile standard à caractéristiques U.V connues. La couleur ASTM D1500 des échantillons est déterminée à  $t=0$  puis après 45 h d'exposition à  $55^{\circ}\text{C}$ . Les résultats sont transcrits pour l'échantillon standard et les échantillons de l'essai comme suit :

- a) couleur initiale ASTM D1500,
- b) couleur finale ASTM D1500,
- c) accroissement de la couleur,
- d) trouble,
- e) précipité.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est qu'il permet aussi d'obtenir des huiles blanches médicinales. Les huiles blanches médicales sont des huiles minérales obtenues par un raffinage poussé du pétrole, leur qualité est soumise à différentes réglementations qui visent à garantir leur innocuité pour des applications pharmaceutiques, elles sont dépourvues de toxicité et se caractérisent par leur densité et leur viscosité. Les huiles blanches médicinales comprennent essentiellement des hydrocarbures saturés, elles sont chimiquement inertes et leur teneur en hydrocarbures aromatiques est faible. Une attention particulière est portée aux composés aromatiques et notamment à 6 hydrocarbures aromatiques polycycliques (P.A.H. pour l'abréviation anglo-saxonne de polycyclic aromatic hydrocarbons) qui sont toxiques et présents à

l'invention ont des points d'écoulement inférieures ou égaux à  $-10^{\circ}\text{C}$  et généralement à  $-20^{\circ}\text{C}$ , des teneurs en aromatiques faibles (au plus 2 % poids), des teneurs en poly aromatiques (di et plus) inférieures à 1 % poids et pour les gasoils, un indice de cétane supérieur à 50, et même supérieur à 52.

5

Un autre avantage du procédé selon l'invention est que la pression totale peut être la même dans tous les réacteurs des étapes (c) et (d) d'où la possibilité de travailler en série et donc de générer des économies de coût.

10 La présente invention a trait également à une installation utilisable pour la mise en œuvre du procédé ci dessus décrit.

L'installation comporte :

- une zone d'hydrosolubilisation (2) contenant un catalyseur d'hydrosolubilisation, et ayant au moins une conduite (1) pour amener la charge à traiter
- 15 - un train de séparation comportant au moins un moyen de séparation des gaz (4) muni d'une conduite (3) amenant l'effluent issu de la zone (2), ledit moyen étant muni d'au moins une conduite (5) pour l'évacuation des gaz, au moins un moyen (7) de séparation des composés à point d'ébullition inférieur à  $150^{\circ}\text{C}$ , ledit moyen étant muni d'au moins une conduite (8) pour  
20 la sortie de la fraction contenant les composés bouillant au dessous de  $150^{\circ}\text{C}$ , et d'au moins une conduite (9) pour évacuer un effluent contenant des composés bouillant à au moins  $150^{\circ}\text{C}$ , ledit train comportant également au moins une colonne de distillation sous vide (10) pour traiter ledit effluent, ladite colonne étant munie d'au moins une conduite (11) pour la sortie d'au  
25 moins une fraction huile,
- une zone de désaraffinage catalytique (15) pour traiter au moins une fraction huile, et munie d'au moins une conduite (16) pour évacuer l'effluent désaraffiné,
- une zone d'hydrofinition (17) pour traiter l'effluent désaraffiné de la conduite  
30 (16), et munie d'au moins une conduite (18) pour évacuer l'effluent hydrofini,
- un train de séparation final comportant au moins un moyen de séparation des gaz (19) muni d'au moins une conduite (18) amenant l'effluent hydrofini, ledit moyen étant muni d'au moins une conduite (20) pour l'évacuation des

dans la zone (12), seules ou en mélange entre elles ou avec l'huile plus lourde de la conduite (11).

L'effluent déparaffiné ainsi obtenu est évacué dans sa totalité de la zone (15) par la conduite (16).

- 5 Il est ensuite traité dans la zone d'hydrofinition (17) qui comporte un ou plusieurs lits catalytiques de catalyseur d'hydrofinition, agencée en un ou plusieurs réacteurs.

L'effluent hydrofini ainsi obtenu est évacué par la conduite (18) vers le train de séparation final.

- 10 Sur la figure 1, ce train comporte un moyen de séparation (19) pour séparer les gaz légers évacués par la conduite (20).

- L'effluent « dégazé » est amené par la conduite (21) dans une colonne de distillation. Sur la figure 1, il s'agit d'une colonne de distillation atmosphérique (22) pour séparer une ou des fractions distillats moyens évacués par, par  
15 exemple, une conduite (23) et éventuellement une fraction essence évacuée par une conduite (24).

- Sur la figure 1, le résidu de la distillation atmosphérique sorti par la conduite (25) est envoyé dans une colonne de distillation sous vide (26) qui sépare une ou des fractions huiles légères (selon les besoins de l'exploitant) évacuée par  
20 au moins une conduite, par exemple, une conduite (27) et permet de récupérer une fraction huile de base par la conduite (28).

Sur la figure 2, un autre mode de réalisation de la séparation a été représenté.

On se décrira pas tous les éléments qu'on reconnaîtra aux signes de référence, mais seulement les séparations.

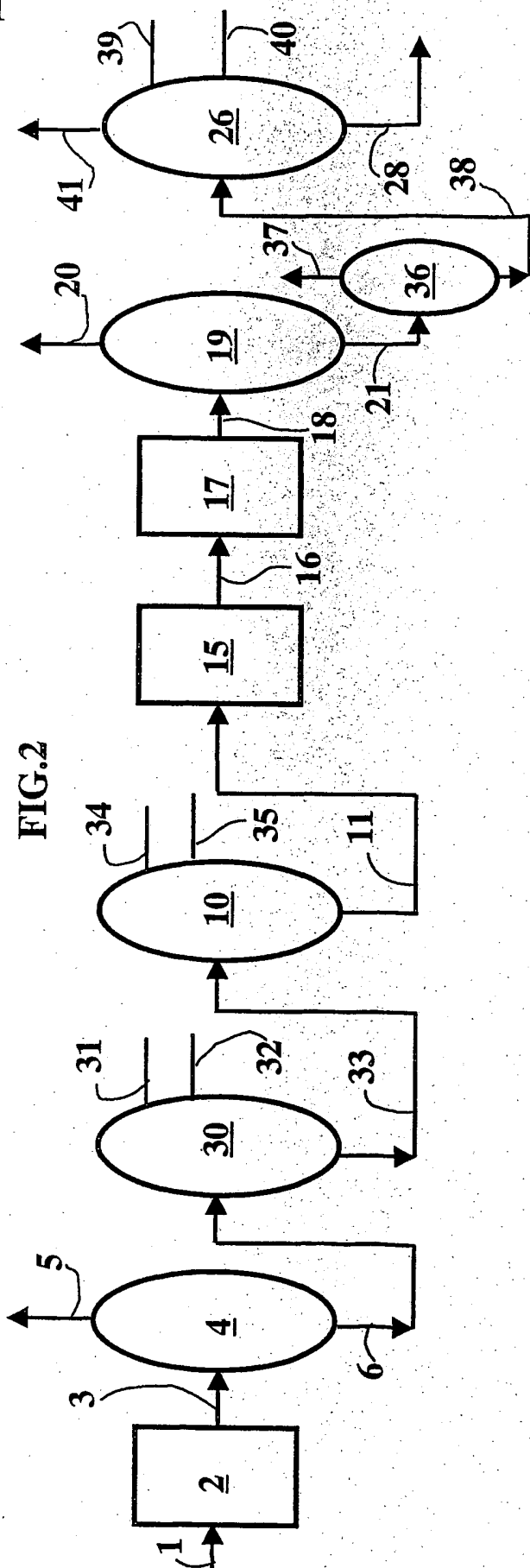
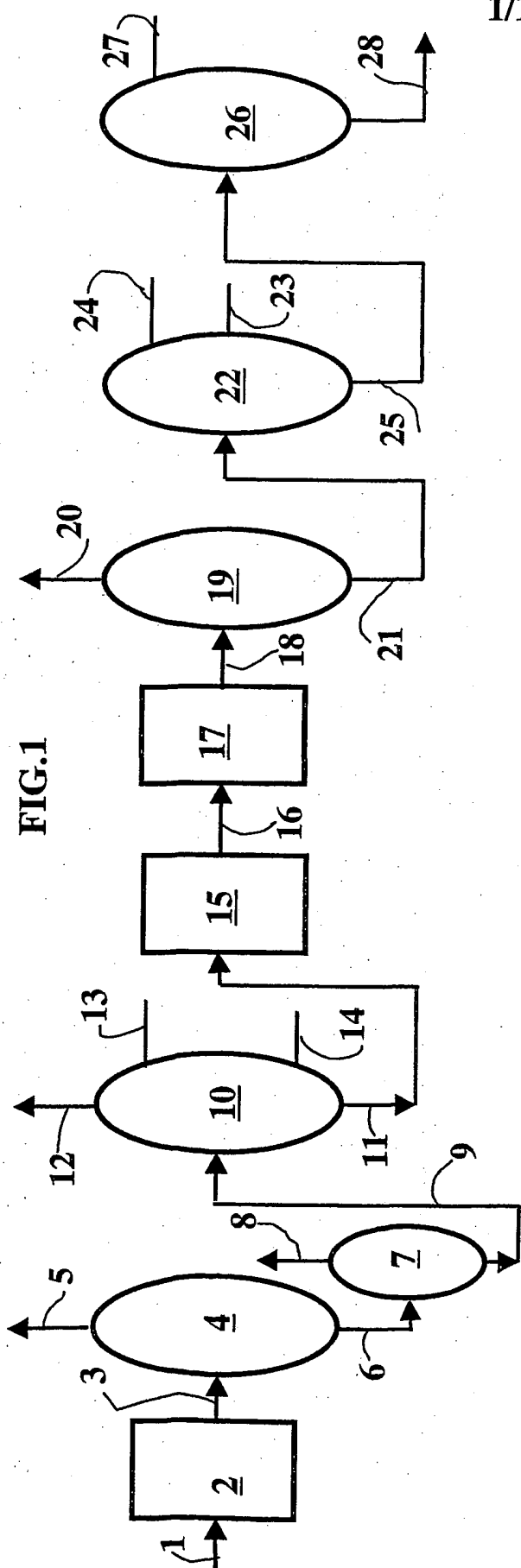
- 25 Dans la figure 2, l'effluent issu de la zone (2) qui a été dégazé est amené par la conduite (6) dans une colonne de distillation (30) qui est ici une colonne de distillation atmosphérique.

- Dans cette colonne sont séparées une ou des fractions essence et/ou distillats moyens sortant par les conduites (31) , (32) sur la figure 2, et le résidu  
30 contenant les produits lourds (point d'ébullition généralement supérieur à 340°C, voire à 370°C ou plus) est évacué par la conduite (33).

optimisé (économie d'une colonne).

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur d'hydrorafinage contient au moins un élément choisi parmi Co et Ni, au moins un élément choisi parmi Mo et W, et au moins un élément dopant choisi parmi P, B, Si, lesdits éléments étant déposés sur un support.
- 5 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel le catalyseur d'hydrorafinage contient comme éléments dopants du phosphore et du bore déposés sur un support à base d'alumine.
- 10 4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel le catalyseur d'hydrorafinage contient comme éléments dopants du bore et du silicium déposés sur un support à base d'alumine.
- 15 5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel le catalyseur contient également du phosphore.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le support du catalyseur d'hydrorafinage est un support acide.
- 20 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le catalyseur d'hydrorafinage contient également au moins un élément choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VB, les éléments du groupe VIIA et les éléments du groupe VIIB.
- 25 8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel le catalyseur d'hydrorafinage contient au moins un élément choisi parmi le niobium, le fluor, le manganèse, le rhénium.
- 30 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le tamis moléculaire de l'étape (c) est choisi dans le groupe des zéolites formé par

- une zone d'hydroraffinage (2) contenant un catalyseur d'hydroraffinage, et ayant au moins une conduite (1) pour amener la charge à traiter
- un train de séparation comportant au moins un moyen de séparation des gaz (4) muni d'une conduite (3) amenant l'effluent issu de la zone (2), ledit moyen étant muni d'au moins une conduite (5) pour l'évacuation des gaz, au moins un moyen (7) de séparation des composés à point d'ébullition inférieur à 150°C, ledit moyen étant muni d'au moins une conduite (8) pour la sortie de la fraction contenant les composés bouillant au dessous de 150°C, et d'au moins une conduite (9) pour évacuer un effluent contenant des composés bouillant à au moins 150°C, ledit train comportant également au moins une colonne de distillation sous vide (10) pour traiter ledit effluent, ladite colonne étant munie d'au moins une conduite (11) pour la sortie d'au moins une fraction huile,
- une zone de déparaffinage catalytique (15) pour traiter au moins une fraction huile, et munie d'au moins une conduite (16) pour évacuer l'effluent déparaffiné,
- une zone d'hydrofinition (17) pour traiter l'effluent déparaffiné de la conduite (16), et munie d'au moins une conduite (18) pour évacuer l'effluent hydrofini,
- un train de séparation final comportant au moins un moyen de séparation des gaz (19) muni d'au moins une conduite (18) amenant l'effluent hydrofini, ledit moyen étant muni d'au moins une conduite (20) pour l'évacuation des gaz, au moins un moyen (22) de séparation des composés à point d'ébullition inférieur à 150°C, ledit moyen étant d'au moins une conduite (24) pour la sortie de la fraction contenant les composés buoillant au-dessous de 150°C, et d'au moins une conduite (25) pour évacuer un effluent contenant des composés bouillant à au moins 150°C, ledit train comportant également au moins une colonne de distillation sous vide (26) pour traiter ledit effluent, ladite colonne étant munie d'au moins une conduite (28) pour la sortie d'au moins une fraction huile.





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PCT/FR 01/02390

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 217 407 A (BRITISH PETROLEUM CO) 6 September 1974 (1974-09-06) page 4, line 25 - line 30; claims 1-9	1-19
A	US 4 747 932 A (MILLER STEPHEN J) 31 May 1988 (1988-05-31) the whole document	1-19

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De le Internationale No  
PCT/FR 01/02390

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C10G65/04 C10G65/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 699 707 A (MOOREHEAD ERIC L ET AL) 13 octobre 1987 (1987-10-13) colonne 6, ligne 20 - ligne 31; revendications 1-74	1,2,9-19
Y	colonne 11, ligne 8 - ligne 20	3-8
Y	US 6 071 402 A (DANOT MICHEL ET AL) 6 juin 2000 (2000-06-06) le document en entier	3-8
A	US 5 976 354 A (POWERS JOHN ROBERT ET AL) 2 novembre 1999 (1999-11-02) cité dans la demande le document en entier	1-19
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 novembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/11/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Michiels, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De: Internationale No

PCT/FR 01/02390

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4699707	A	13-10-1987	US 4744884 A	17-05-1988
US 6071402	A	06-06-2000	EP 0850688 A1	01-07-1998
			JP 10192712 A	28-07-1998
US 5976354	A	02-11-1999	AUCUN	
US 4592828	A	03-06-1986	AUCUN	
FR 2217407	A	06-09-1974	GB 1404406 A	28-08-1975
			AU 6502174 A	31-07-1975
			BE 810781 A4	08-08-1974
			CA 1016095 A1	23-08-1977
			DE 2404746 A1	15-08-1974
			FR 2217407 A2	06-09-1974
			IT 1046773 B	31-07-1980
			JP 1155018 C	15-07-1983
			JP 49112905 A	28-10-1974
			JP 57047232 B	07-10-1982
			NL 7401621 A	12-08-1974
			US 3880746 A	29-04-1975
US 4747932	A	31-05-1988	AUCUN	

THIS PAGE BLANK (USPTO)